

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. März 2001 (29.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/21682 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08G 65/26,  
18/48

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08640

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. September 2000 (05.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 44 762.4 17. September 1999 (17.09.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROSCH, Georg,  
Heinrich [DE/DE]; Berliner Str. 16, 67098 Bad Dürkheim  
(DE). LARBIG, Harald [DE/DE]; Gartenstr. 24, 67063  
Ludwigshafen (DE). LORENZ, Reinhard [DE/DE];  
Freisenbrock 61, 48366 Laer (DE). JUNGE, Dieter  
[DE/DE]; Jean-Ganss-Str.38, 67227 Frankenthal (DE).  
HARRE, Kathrin [DE/DE]; Silberstr. 4, 01109 Dresden  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-  
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLEXIBLE BLOCK FOAM POLYOLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BLOCKWEICHSCHAUMPOLYOLEN

(57) Abstract: The invention relates to polyether alcohols that are produced by a ring-opening polymerization of ethylene oxide and at least one alkylene oxide with at least 3 carbon atoms in the molecule to H-functional starting substances. The inventive method is further characterized in that ethylene oxide or a mixture of ethylene oxide and at least one alkylene oxide with at least 3 carbon atoms in the molecule with an ethylene oxide content of at least 98 %, based on the mixture, is added to the starting substance in an amount of maximally 40 % by weight, based on the weight of the polyether alcohol. At least one alkylene oxide with at least 3 carbon atoms in the molecule or a mixture of ethylene oxide and at least one alkylene oxide with at least 3 carbon atoms in the molecule and an ethylene oxide content of maximally 20 % by weight, based on the mixture, is added.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Polyetheralkohole, herstellbar durch ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindesten 3 Kohlenstoffatomen im Molekül an H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, dass an die Startsubstanz Ethylenoxid oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem Gehalt an Ethylenoxid von mindestens 98 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, jeweils in einer Menge von maximal 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, angelagert wird und danach mindestens ein Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem Gehalt von maximal 20 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen auf das Gemisch, angelagert wird.

WO 01/21682 A1

VIES



## Verfahren zur Herstellung von Blockweichschaumpolyolen

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen, die nach diesem Verfahren hergestellten Polyetheralkohole sowie deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen.

10

Polyetheralkohole werden in großen Mengen zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt. Ihre Herstellung erfolgt zumeist durch katalytische Anlagerung von niederen Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen.

15 Als Katalysatoren werden zumeist basische Metallhydroxide oder Salze verwendet, wobei das Kaliumhydroxid die größte praktische Bedeutung hat.

Üblicherweise erfolgt die Anlagerung der Alkylenoxide als Block  
20 oder als statistisches Gemisch. Bei der blockweisen Anlagerung wird nur ein Alkylenoxid gleichzeitig angelagert, bei der statistischen Mischung befindet sich ein Gemisch von Alkylenoxiden in der Reaktionsmischung.

25 In der Technik werden als Alkylenoxide zumeist Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt, da diese gut verfügbar und preisgünstig sind. Die Reaktivität des Ethylenoxids ist dabei höher als die des Propylenoxids, so daß die Anlagerung des Ethylenoxids mit einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit abläuft. Zur Erhöhung der

30 Raum-Zeit-Ausbeute bei der Herstellung von Polyetheralkoholen wäre es daher wünschenswert, daß der Anteil des Ethylenoxids im Polyetheralkohol möglichst hoch ist. Es ist bekannt und üblich, Polyetheralkohole, die für die Anwendung in Weichschaumstoffen bestimmt sind, mit endständigen Ethylenoxidblöcken zu versehen.

35 Durch die damit verbundene Erhöhung der Zahl der primären Hydroxylgruppen der Polyetheralkohole steigt deren Reaktivität bei der Umsetzung mit den Polyisocyanaten an. Mit der Erhöhung des Ethylenoxidanteils im Polyetheralkohol steigt jedoch auch die Hydrophilie des Polyetheralkohols, was unter anderem zu einer

40 unerwünschten Gelbildung der Polyetheralkohole führen kann.

Weiterhin kommt es bei der Synthese von Polyetheralkoholen mit langen Ketten, wie sie zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen eingesetzt werden, bei fortschreitendem Kettenwachstum  
45 zu Nebenreaktionen, die zu Störungen im Kettenaufbau führen. Diese Nebenprodukte werden als ungesättigte Bestandteile bezeichnet und führen zu einer Beeinträchtigung der Eigenschaften der

resultierenden Polyurethane. Es hat daher in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, Polyetheralkohole mit einem niedrigen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen bereitzustellen. Hierzu werden insbesondere die eingesetzten Alkoxylierungskatalysatoren 5 gezielt verändert. So wird in EP-A-268 922 vorgeschlagen, Cäsiumhydroxid einzusetzen. Damit kann zwar der Gehalt an ungesättigten Anteilen gesenkt werden, Cäsiumhydroxid ist jedoch teuer und problematisch zu entsorgen.

- 10 Weiterhin ist die Verwendung von Multimetallcyanidkomplex-Verbindungen, zumeist Zinkhexacyanometallaten, auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet, zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit niedrigen Gehalten an ungesättigten Bestandteilen bekannt. Es gibt eine große Zahl von Dokumenten, in denen die Herstellung 15 derartiger Verbindungen beschreibt. So wird in DD-A-203 735 und DD-A-203 734 die Herstellung von Polyetherolen unter Verwendung von Zinkhexacyanocobaltat beschrieben wird.

Auch die Herstellung der Zinkhexacyanometallate ist bekannt.

- 20 Üblicherweise erfolgt die Herstellung dieser Katalysatoren, indem Lösungen von Metallsalzen, wie Zinkchlorid, mit Lösungen von Alkali- oder Erdalkalimetallcyanometallaten, wie Kaliumhexacyanocobaltat, umgesetzt werden. Zur entstehenden Fällungssuspension wird in der Regel sofort nach dem Fällungsvorgang eine wasser- 25 mischbare, Heteroatome enthaltende Komponente zugegeben. Diese Komponente kann auch bereits in einer oder in beiden Eduktlösungen vorhanden sein. Diese wassermischbare, Heteroatome enthaltende Komponente kann beispielsweise ein Ether, Polyether, Alkohol, Keton oder eine Mischung davon sein. Derartige Verfahren 30 sind beispielsweise in US 3,278,457, US 3,278,458, US 3,278,459, US 3,427,256, US 3,427,334, US 3,404,109, beschrieben.

- Polyetheralkohole, die zur Herstellung von Blockweichschäumen verwendet werden, besitzen in der Regel unmittelbar an der Start- 35 substanz einen vollständigen Propylenoxid-Innenblock, der bis zu 40 Gew.-% des gesamten Polyols betragen kann, und auf diesem Propylenoxid-Innenblock Mischblöcke aus Propylenoxid und Ethylenoxid, die mindestens 60 Gew.-% des gesamten Polyols betragen und mindestens 2 Gew.-% an Ethylenoxid enthalten. Diese Polyole 40 werden in der Regel mittels basischer Katalyse hergestellt. WO-A-97/27,236 beschreibt die Herstellung eines Blockweichschaumpolyols, wobei mindestens der Propylenoxid-Innenblock unter Verwendung von Multimetallcyaniden als Katalysator angelagert wird. Bei diesem Verfahren ist jedoch eine weitere Steigerung 45 des Gehaltes an Ethylenoxid im Polyetheralkohol ohne die oben geschilderten Nachteile nicht möglich.

Aufgabe der Erfindung war es Polyetheralkohole zu entwickeln, die einen hohen Gehalt an Ethylenoxid aufweisen, ohne daß es zu einer signifikanten Zunahme der Hydrophilie der Produkte kommt.

- 5 Diese Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden durch einen Polyetheralkohol, herstellbar durch ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid und Alkylenoxiden mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, der einen Innenblock aus Ethylenoxid oder einem Gemisch aus Ethylenoxid und Alkylenoxiden mit mindestens
- 10 3 Kohlenstoffatomen, enthält, und danach mindestens ein Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und Alkylenoxiden mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Propylenoxid, enthält, wobei die Mischblöcke vorzugsweise mindestens 2 Gew.-% und maximal 20 Gew.-% an
- 15 Ethylenoxid, bezogen auf das Gemisch, enthalten.

- Gegenstand der Erfindung sind demzufolge Polyetheralkohole, herstellbar durch ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid und Propylenoxid an H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß an die Startsubstanz maximal 40 Gew.-%, bezogen auf
- 20 das Gewicht des Polyetheralkohols, Ethylenoxid oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und Alkylenoxiden mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, mit einem Gehalt an Ethylenoxid von mindestens 98 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, angelagert wird und danach mindestens
- 25 ein Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, mit einem Gehalt von maximal 20 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen auf das Gemisch, angelagert wird.
- 30 Falls ein Gemisch aus Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen angelagert wird, sollte der Gehalt an Ethylenoxid mindestens 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, betragen.

- 35 Als Alkylenoxide mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül kommen vorzugsweise Propylenoxid, Butylenoxid und iso-Butylenoxid sowie beliebige Gemische aus mindestens zwei der genannten Alkylenoxide, besonders bevorzugt Propylenoxid, zum Einsatz.
- 40 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann dem Polyetheralkohol am Kettenende, das heißt nach der Anlagerung der Alkylenoxide mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen beziehungsweise des Gemisches aus Ethylenoxid und Alkylenoxiden mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, noch Ethylenoxid angelagert
- 45 werden. Vorzugsweise beträgt die Menge dieses am Kettenende angelagerten Ethylenoxids maximal 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols. Derartige Polyetheralkohole werden

vorzugsweise zur Herstellung von Polyurethan-Kaltformschäumen verwendet. Erfindungsgemäße Polyetheralkohole ohne diesen Endblock aus Ethylenoxid werden vorzugsweise zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen, insbesondere Blockweichschäumen, eingesetzt.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die Hydrophilie der erfindungsgemäßen Polyetheralkohole bei gleicher Menge an Ethylenoxid in der Polyetherkette deutlich geringer ist als die von herkömmlichen Polyetheralkoholen mit einer anderen Verteilung der Alkylenoxide in der Kette.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen Polyetheralkohole. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyetheralkohole erfolgt durch ringöffnende Polymerisation der Alkylenoxide Ethylenoxid und der Alkylenoxide mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen an H-funktionelle Startsubstanzen in Anwesenheit von Katalysatoren.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Anlagerung der Gesamtmenge des Alkylenoxids in Anwesenheit basischer Katalysatoren durchgeführt. Als basische Katalysatoren können beispielsweise Amine, basische Salze, Metalloxide sowie Metallhydroxide eingesetzt werden. Vorzugsweise kommen Alkali- und/oder Erdalkalimetallhydroxide zum Einsatz. In der Technik wird zumeist Kaliumhydroxid eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Katalysator zur Anlagerung der Alkylenoxide Multimetallcyanide, häufig auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet, eingesetzt. Die Vorteile beim Einsatz dieser Katalysatoren liegen zum einen in der höheren Reaktionsgeschwindigkeit bei der Anlagerung der Alkylenoxide, zum anderen zeichnen sich die so hergestellten Polyetheralkohole durch einen geringeren Gehalt an ungesättigten Bestandteilen aus. Nachteilig an dieser Ausführungsform ist jedoch, daß es bei der Verwendung von DMC-Katalysatoren zu einem verzögerten Anspringen der Reaktion am Reaktionsstart kommen kann.

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die verschiedenen Abschnitte der Polyetherkette unter Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren angelagert. So ist es vorteilhaft, den Ethylenoxidblock am Kettenanfang mit basischen Katalysatoren anzulagern und den sich anschließenden, ganz oder überwiegend aus Alkylenoxiden mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen bestehenden Block mit DMC-Katalysatoren anzulagern. Der gegebenenfalls am Kettenende befindliche Block aus Ethylen-

oxid kann ebenfalls mittels DMC-Katalysatoren, vorzugsweise jedoch mittels basischer Katalysatoren angelagert werden. Diese Verfahrensführung hat den Vorteil, daß die bei der Verwendung von Multimetallcyanidkatalysatoren an Reaktionsstart häufig auftretende Verzögerung vermieden wird. Dem steht ein erhöhter Aufwand durch den zusätzlichen Reingungsschritt gegenüber.

Bei der Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren kann es notwendig sein, vor dem Wechsel der Katalysatoren den Polyetheralkohol vom Katalysator zu reinigen. Insbesondere beim Wechsel von basischen Katalysatoren auf DMC-Katalysatoren wird meist eine gründliche Reinigung durchgeführt, da Spuren des basischen Katalysators, insbesondere bei der üblichen Verwendung von Alkalimetallhydroxiden, den DMC-Katalysator vergiften können.

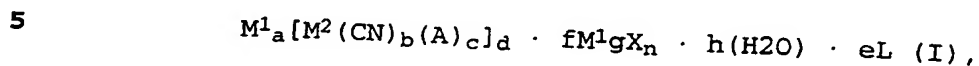
15 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Polyurethane, herstellbar durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole werden vorzugsweise zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen eingesetzt, wobei die Polyetheralkohole ohne endständigen Ethylenoxidblock insbesondere zur Herstellung von Blockschaumstoffen und Heißformschaumstoffen und die Polyetheralkohole mit endständigem Ethylenoxidblock insbesondere zur Herstellung von Kaltformschaumstoffen eingesetzt werden.

Als Startsubstanzen für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyetherole werden die hierfür bekannten multifunktionellen Alkohole mit 2 bis 8 Hydroxylgruppen im Molekül, verwendet. Insbesondere kommen zur Herstellung von Polyetheralkoholen, wie sie üblicherweise zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen eingesetzt werden, 2- und/oder 3-funktionelle Alkohole, beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, zum Einsatz.

Die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole haben vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 100 000 .

40 Als Alkylenoxide kommen, wie bereits ausgeführt, Ethylenoxid und Alkylenoxide mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, in den bereits genannten Mengenverhältnissen zum Einsatz.

Die als Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Multimetallcyanide haben zumeist die allgemeine Formel (I)



wobei

10  $M^1$  ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $W^{4+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,

15  $M^2$  ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ru^{2+}$ ,  $Ir^{3+}$

bedeuten und  $M^1$  und  $M^2$  gleich oder verschieden sind,

20  $A$  ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

25  $X$  ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

30  $L$  ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile, und Sulfide,

bedeuten, sowie

$a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $g$  und  $n$

35 so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist, und

$e$  die Koordinationszahl des Liganden,

40  $f$  eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0

$h$  eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0

bedeuten.

45 Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt nach allgemein bekannten Verfahren, indem man die wäßrige Lösung eines wasserlöslichen Metallsalzes mit der wäßrigen Lösung einer Hexacyano-



metallatverbindung, insbesondere eines Salzes oder einer Säure, vereinigt und dazu während oder nach der Vereinigung einen wasserlöslichen Liganden gibt.

- 5 Die Multimetallcyanidverbindungen eignen sich aufgrund ihrer hohen Aktivität hervorragend zur Synthese der erfindungsgemäßen Polyetheralkohole. Die verwendeten Katalysatorkonzentrationen sind kleiner 1 Gew.-%, bevorzugt kleiner 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 1000 ppm, insbesondere kleiner 500 ppm, besonders  
10 ders bevorzugt kleiner 100 ppm bezogen auf die Gesamtmasse des hergestellten Polyetherpolyols. Die Herstellung der Polyetheralkohole mittels der Multimetallcyanidverbindungen kann sowohl kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die Synthese kann in Suspensions-, Festbett-, Fließbett oder Schwebebettfahrweise  
15 erfolgen.

- Bei den Reaktionsbedingungen Druck und Temperatur gibt es keine prinzipiellen Unterschiede zwischen der Katalyse mittels basischer Verbindungen und mittels Multimetallcyanidverbindungen. Die  
20 Anlagerung der Alkylenoxide wird bei Temperaturen zwischen 50°C und 200°C, wobei Temperaturen zwischen 90°C und 150°C bevorzugt werden, und Drücken im Bereich von 0,001 bar und 100 bar, bei Anlagerung von Alkylenoxiden mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül vorzugsweise zwischen 0,001 bar und 20 bar, bei  
25 Anlagerung von Ethylenoxid vorzugsweise zwischen 1 und 40 bar durchgeführt. Vor der Dosierung der Alkylenoxide wird das Reaktionsgefäß üblicherweise durch Spülen mit einem Inertgas, beispielsweise Stickstoff, inertisiert.
- 30 An die Anlagerung der Alkylenoxide schließt sich üblicherweise eine Nachreaktionsphase an, um einen vollständigen Umsatz der Alkylenoxide zu bewirken.

- Nach der Umsetzung wird der entstandene Polyetheralkohol wie  
35 üblich aufgearbeitet, indem zunächst nicht umgesetztes Alkylenoxid und andere leicht flüchtige Bestandteile durch Strippen oder Destillation sowie, falls erforderlich, Schwebstoffe und/oder mechanische Verunreinigungen mittels Filtration aus dem Roh-Polyetheralkohol entfernt werden.

- 40 Falls der letzte Verfahrensschritt basisch katalysiert war, muß der Katalysator wie üblich aus dem Polyetheralkohol entfernt werden. Dazu wird der basische Katalysator üblicherweise mit einer Säure neutralisiert und die entstehenden Salze mittels Filtration  
45 aus dem Polyetheralkohol entfernt.

Falls der letzte Verfahrensschritt mit Multimetalcyanidverbindungen katalysiert wurde, kann der Katalysator prinzipiell im Polyetheralkohol verbleiben, falls erforderlich, kann er auch entfernt werden, beispielsweise mittels Filtration.

5

Die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole eignen sich hervorragend zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere Polyurethan-Weichschaumstoffen. Sie sind sehr gut mit den anderen Bestandteilen der Polyurethan-Rezepturen verträglich und sind, trotz

- 10 ihres vergleichsweise hohen Gehaltes an Ethylenoxid-Einheiten in der Polyetherkette, wenig hydrophil. Auf Grund der höheren Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation von Ethylenoxid im Vergleich zu Propylenoxid ist die Raum-Zeit-Ausbeute bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyetheralkohole höher als bei
- 15 herkömmlichen Polyetheralkoholen für die gleichen Einsatzgebiete. Eine weitere Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute kann erreicht werden, wenn zumindest ein Teil der Alkylenoxide mittels Multimetalcyanidverbindungen als Katalysator angelagert wird.

- 20 Die Erfindung soll an nachfolgenden Beispielen näher erläutert werden:

----- Beispiele 1 und 2 -----

25 Anlagerung von Ethylenoxid an eine Startsubstanz

Beispiel 1

- In einem 10 l Reaktor wurden 1115 g Glycerin und 32,5 g einer
- 30 47 %-igen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung vorgelegt. Das Wasser wurde bei 95 bis 100 °C im Vakuum von kleiner 1 mm Quecksilbersäule in einer Zeit von 1,5 Stunden entfernt. Bei 110 °C und einem Stickstoffvordruck von 3,5 bar abs. wurden 3980 g Ethylenoxid innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Nach erfolgter Abreaktion
- 35 wurde ein Wasserstrahlvakuum angelegt und anschließend zur Entfernung des Katalysators 250 g Magnesiumsilicat Ambosol® 50 g Wasser zugegeben und der Polyetheralkohol anschließend filtriert und durch Destillation entwässert.
- 40 Der entstandene Polyetheralkohol wies folgende Kennwerte auf:  
Hydroxylzahl: 394 mgKOH/g, Viskosität bei 25°C: 240 mPa\*s,  
Kaliumgehalt: 5 ppm.

Beispiel 2

45

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurden 612 g Glycerin, 31,7 g einer 47 %-igen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung und 4356 g Ethylenoxid umgesetzt.

- 5 Der entstandene Polyetheralkohol wies folgende Kennwerte auf:  
Hydroxylzahl: 219 mg KOH/g, Viskosität bei 25 °C: 222 mPa\*s,  
Kaliumgehalt: 3 ppm.

Beispiele 3 und 4

10

#### Herstellung der Polyetheralkohole

- Die Synthesen wurde in einem 10 l Rührreaktor ausgeführt. Bei 50°C wurden die Reaktionsprodukte aus den Beispielen 1 und 2 einge-
- 15 füllt. Durch dreimaliges Evakuieren und anschließendes Füllen mit Stickstoff wurde der Reaktorinhalt inertisiert. Die Entgasung erfolgte durch 1,5 stündiges Evakuieren bei 105 °C und einem Druck von kleiner 1 mbar abs.. Dann wurde ein Doppelmetallcyanidkatalysator aus der Umsetzung von Zinkacetat mit Kobalthexacyanosäure
- 20 und tert.-Butanol zugegeben. Wiederum wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Daran schloß sich eine ca. halbstündige Evakuierung Temperaturerhöhung auf 125 °C, mit einer Evakuierung auf einen Druck kleiner 1 mbar abs. an. Bei dieser Temperatur wurde ein Gemisch aus Propylenoxid und Ethylenoxid zugegeben.
- 25 Nach weiteren 30 min bei 125 °C wurde der entstandene Polyetheralkohol im Vakuum von leicht flüchtigen Bestandteilen befreit. Zur Abtrennung des Katalysators wurde über eine doppelte Schicht eines Seitz-Tiefenfilters (K 900) filtriert.
- 30 Die Einsatzmengen der Ausgangsstoffe die und Kennzahlen der hergestellten Polyetheralkohole sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Ergebnis:

- 35 Alle Polyetheralkohole weisen einen Innenblock aus Glyzerin und Ethylenoxid auf. In Beispiel 3 schließt sich daran ein Mischblock aus Ethylenoxid und Propylenoxid an, in Beispiel 4 folgt ein Block aus Propylenoxid.
- 40 Es wurden Polyetheralkohole erhalten, die nur einen geringen Anteil an ungesättigten Bestandteilen aufweisen. Auf Produkte mit sehr niedriger Hydroxylzahl sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglich. Die Molekulargewichtsverteilungen der Polyetheralkohole sind in allen Fällen eng.

45

Tabelle 1  
Einsatzmengen und Analysen der hergestellten Polyetheralkohole

Bei- spiel	Polyether aus Bei- spiel	Menge Polyether [g]	Kataly- sator [g]	Propylen- oxid [g]	Ethylen- oxid [g]	Hydroxyl- zahl [mgKOH/g]	Viskosität bei 25 °C [mPa*s]	Mn [g]	Mw [g]	ungesättigte Bestandteile [meq/g]
3	1	609,7	2,141	4288	107	47,1	722	2877	3093	0,0066
4	2	1097,3	2,142	3909	-	46,3	725	2849	3004	0,0058

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel) und 6

Herstellung von Schaumstoffen

5

Die in der Tabelle 2 dargestellten Polyol- und Isocyanatkomponenten wurden in dem Vergleichsbeispiel 5 und in dem Beispiel 6 zu Polyurethanweichschaumstoffen umgesetzt. Die Bestandteile der Polyolkomponente wurden intensiv vermischt. Danach wurde das Iso-

10

cyanat unter Rühren hinzugegeben und die Reaktionsmischung in eine offene Form vergossen, worin sie zum Polyurethan-Schaumstoff ausschäumte.

Die Produkteigenschaften der erfindungsgemäßen Polyurethan-

15

Schaumstoff sind ebenfalls in der Tabelle 2 zusammengefaßt. Die verwendeten Prüfnormen sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

20

25

30

35

40

45

Tabelle 2:

Herstellung und Eigenschaften von Blockweisschäumen

5			Beispiel 5 (V)	Beispiel 6
	Polyolkomponente	Hydroxylzahl [mgKOH/g]	Menge [g]	Menge [g]
	Polyol A	48	1000	
10	Polyol aus Beispiel 4	48		1000
	Wasser	6233	38	38
	BF 2370		10	10
	Aminkatalysator N 201	560	1,9	1,9
15	Aminkatalysator N 206	426	0,6	0,6
	Zinnkatalysator K 29	0	2,3	2,5
	Summe		1053	1053,0
20	Isocyanatkomponente	NCO [%]	Menge [g]	Menge [g]
	TDI 80/20	48,3	488,0	488,0
	Index		110	110
25	Prüfdaten	Einheit		
	Startzeit	[s]	15	10
	Abbindezeit	[s]	90	80
30	Steigzeit	[s]	90	85
	Steighöhe	[mm]	275	265
	Steighöhe nach 5 min	[mm]	270	260
	Luftdurchlässigkeit	[mmWs]	10	10
35	Rohdichte	[kg/m <sup>3</sup> ]	25,3	26,4
	Stauchhärte bei 40%	[kPa]	4,7	4,1
	Zugfestigkeit	[kPa]	79,1	88
	Dehnung	[%]	121	146
40	Druckverformungsrest bei 50%	[%]	2,4	2,4

Polyol A: Mit Glyzerin gestarteter Polyetheralkohol mit einem Innenblock aus 30 Gewichtsteilen Propylenoxid und einem sich daran anschließenden Gemisch aus 57 Gewichtsteilen Propylenoxid und 10 Gewichtsteilen Ethylenoxid.

Tabelle 3: Prüfnormen

	Prüfmethode	Prüfnorm
	Rohdichte	DIN 53420
5	Zugversuch (Zugfestigkeit, Dehnung)	DIN 53571
	Druckverformungsrest	DIN 53572
	Rückprall-Elastizität	DIN 53573
	Eindruckhärte	DIN 53576
10	Stauchhärte	DIN 53577

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Polyetheralkohole, herstellbar durch ringöffnende Polymeri-  
5 sation von Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit  
mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül an H-funktionelle  
Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß an die Start-  
substanz Ethylenoxid oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und  
mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoff-  
10 atomen im Molekül mit einem Gehalt an Ethylenoxid von min-  
destens 98 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, jeweils in einer  
Menge von maximal 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des  
Polyetheralkohols, angelagert wird und danach mindestens ein  
Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül  
15 oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und mindestens einem  
Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül  
mit einem Gehalt von maximal 20 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen  
auf das Gemisch, angelagert wird.
- 20 2. Polyetheralkohole nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß als Alkylenoxide mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im  
Molekül Propylenoxid, Butylenoxid, iso-Butylenoxid oder be-  
liebige Gemische aus mindestens zwei der genannten Alkylen-  
oxide eingesetzt werden.
- 25 3. Polyetheralkohole nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül  
Propylenoxid, eingesetzt wird.
- 30 4. Polyetheralkohole nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß am Kettenende Ethylenoxid angelagert wird.
5. Polyetheralkohole nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß am Kettenende maximal 15 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen  
35 auf das Gewicht des Polyetheralkohols, angelagert werden.

40

45



6. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch ring-  
öffnende Polymerisation von Ethylenoxid und mindestens einem  
Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül  
an H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet,  
daß an die Startsubstanz Ethylenoxid oder ein Gemisch aus  
Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens  
3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem Gehalt an Ethylen-  
oxid von mindestens 98 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, je-  
weils in einer Menge von maximal 40 Gew.-%, bezogen auf das  
Gewicht des Polyetheralkohols angelagert wird und danach min-  
destens ein Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im  
Molekül oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und mindestens einem  
Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit  
einem Gehalt von maximal 20 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen auf  
das Gemisch, angelagert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als  
Katalysator zur Polymerisation der Alkylenoxide mindestens  
eine basische Verbindung eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als  
Katalysator zur Polymerisation der Alkylenoxide mindestens  
eine Multimetallcyanidverbindung eingesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als  
Katalysator für die Anlagerung des Ethylenoxids oder des  
Gemisches aus Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid  
mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem  
Gehalt an Ethylenoxid von mindestens 98 Gew.-%, bezogen auf  
das Gemisch, an die Startsubstanz mindestens eine basische  
Verbindung und als Katalysator für die Anlagerung des min-  
destens einem Alkylenoxids mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen  
im Molekül oder des Gemisches aus Ethylenoxid und mindestens  
einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im  
Molekül mit einem Gehalt von maximal 20 Gew.-% Ethylenoxid,  
bezogen auf das Gemisch, mindestens eine Multimetallcyanid-  
verbindung eingesetzt wird.
10. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen nach  
Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator  
zur Polymerisation der Alkylenoxide mindestens eine basische  
Verbindung eingesetzt wird.

11. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator zur Polymerisation der Alkylenoxide mindestens eine Multimetallcyanidverbindung eingesetzt wird.

5

12. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator für die Anlagerung des Ethylenoxids oder des Gemisches aus Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem Gehalt an Ethylenoxid von mindestens 98 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an die Startsubstanz mindestens eine basische Verbindung und als Katalysator für die Anlagerung des mindestens einem Alkylenoxids mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül oder des Gemisches aus Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem Gehalt von maximal 20 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen auf das Gemisch, mindestens eine Multimetallcyanidverbindung, und als Katalysator zur Anlagerung des Ethylenoxids am Kettenende mindestens eine basische Verbindung eingesetzt wird.

10

15

20

13. Polyurethane, herstellbar durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen Polyetheralkohole nach einem der Ansprüche 1 bis 5 eingesetzt werden.

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No  
PCT/EP 00/08640

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08G65/26 C08G18/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 91 14726 A (DOW CHEMICAL CO) 3 October 1991 (1991-10-03) examples 1-4 claim 1	1-7, 10, 13
X	EP 0 217 116 A (HENKEL KGAA) 8 April 1987 (1987-04-08) example 1	1-7, 10
X	US 4 487 854 A (HARTMAN ROBERT J) 11 December 1984 (1984-12-11) tables 2,3	1-3, 6, 7, 13
X	US 4 008 189 A (VAN LEUWEN BRUCE G ET AL) 15 February 1977 (1977-02-15) claim 1 column 5, line 23 - line 26	1-3, 13

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 January 2001

Date of mailing of the international search report

06/03/2001

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No  
PCT/EP 00/08640

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 563 221 A (PAZOS JOSE F) 8 October 1996 (1996-10-08) example 1 column 1, line 50 -column 60 -----	1,8-10, 12
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 76, no. 6, 1972 Columbus, Ohio, US; abstract no. 26046p, KUMADA KOIJI ET AL : "Use of specified polyrether polyolsin preparing soft polyurethane foams" page 37; XP002157225 abstract & JP 07 128793 A (SANYO CHEMICAL IND.) 20 August 1971 (1971-08-20) -----	1-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/EP 00/08640

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9114726	A	03-10-1991	US 5122548 A	16-06-1992
			AU 7448991 A	21-10-1991
			IE 910954 A	25-09-1991
EP 0217116	A	08-04-1987	DE 3531212 A	05-03-1987
			AT 51636 T	15-04-1990
			BR 8604130 A	22-04-1987
			CA 1252929 A	18-04-1989
			DE 3670090 D	10-05-1990
			ES 2001619 A	01-06-1988
			JP 7053796 B	07-06-1995
			JP 62057419 A	13-03-1987
			MX 3572 A	01-12-1993
			US 4745231 A	17-05-1988
			ZA 8606592 A	29-04-1987
US 4487854	A	11-12-1984	AU 3716184 A	04-07-1985
			CA 1224497 A	21-07-1987
			EP 0149795 A	31-07-1985
			JP 60156725 A	16-08-1985
US 4008189	A	15-02-1977	NONE	
US 5563221	A	08-10-1996	AU 694874 B	30-07-1998
			AU 5605796 A	09-01-1997
			BR 9602829 A	06-10-1998
			CA 2177871 A	22-12-1996
			CN 1150582 A	28-05-1997
			EP 0750001 A	27-12-1996
			HU 9601691 A, B	28-04-1997
			JP 9003186 A	07-01-1997
			ZA 9605263 A	09-01-1997
JP 7128793	A	19-05-1995	NONE	



# INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 00/08640

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G65/26 C08G18/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08G

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 91 14726 A (DOW CHEMICAL CO) 3. Oktober 1991 (1991-10-03) Beispiele 1-4 Anspruch 1 ---	1-7, 10, 13
X	EP 0 217 116 A (HENKEL KGAA) 8. April 1987 (1987-04-08) Beispiel 1 ---	1-7, 10
X	US 4 487 854 A (HARTMAN ROBERT J) 11. Dezember 1984 (1984-12-11) Tabellen 2,3 ---	1-3, 6, 7, 13
X	US 4 008 189 A (VAN LEUWEN BRUCE G ET AL) 15. Februar 1977 (1977-02-15) Anspruch 1 Spalte 5, Zeile 23 - Zeile 26 ---	1-3, 13
-/-		



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Researchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Januar 2001

Absenddatum des internationalen Researchenberichts

06/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Researchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, T





# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. es Aktenzeichen

PCT/EP 00/08640

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9114726 A	03-10-1991	US 5122548 A AU 7448991 A IE 910954 A	16-06-1992 21-10-1991 25-09-1991
EP 0217116 A	08-04-1987	DE 3531212 A AT 51636 T BR 8604130 A CA 1252929 A DE 3670090 D ES 2001619 A JP 7053796 B JP 62057419 A MX 3572 A US 4745231 A ZA 8606592 A	05-03-1987 15-04-1990 22-04-1987 18-04-1989 10-05-1990 01-06-1988 07-06-1995 13-03-1987 01-12-1993 17-05-1988 29-04-1987
US 4487854 A	11-12-1984	AU 3716184 A CA 1224497 A EP 0149795 A JP 60156725 A	04-07-1985 21-07-1987 31-07-1985 16-08-1985
US 4008189 A	15-02-1977	KEINE	
US 5563221 A	08-10-1996	AU 694874 B AU 5605796 A BR 9602829 A CA 2177871 A CN 1150582 A EP 0750001 A HU 9601691 A,B JP 9003186 A ZA 9605263 A	30-07-1998 09-01-1997 06-10-1998 22-12-1996 28-05-1997 27-12-1996 28-04-1997 07-01-1997 09-01-1997
JP 7128793 A	19-05-1995	KEINE	



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT T 14


RECD 11 JAN 2002

## INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

WIPO

PCT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050735		WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08640	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 05/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 17/09/1999	
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G65/26			
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT			
<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.</p>			
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts</li> <li>II <input type="checkbox"/> Priorität</li> <li>III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</li> <li>IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</li> <li>V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</li> <li>VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen</li> <li>VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</li> <li>VIII <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</li> </ul>			
Datum der Einreichung des Antrags 24/03/2001		Datum der Fertigstellung dieses Berichts 11.01.2002	
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016		Bevollmächtigter Bediensteter O'Sullivan, T Tel. Nr. +31 70 340 2795	





**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-13                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-9                      eingegangen am                      12/10/2001    mit Schreiben vom    11/10/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,                      Seiten:
- ☐ Ansprüche,                          Nr.:
- ☐ Zeichnungen,                      Blatt:



---

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**





**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

D1: WO-A-81/14726

D2: EP-A-0217116

D3: US-A-4487854

D4: US-A-5563221

Die Dokumente D1-D4 werden als nächstliegender Stand der Technik gegenüber dem Gegenstand der vorliegenden Ansprüche angesehen. Es gibt keine Basis für die Verwendung von DMC-Katalysatoren in D1-D4. Da erfüllen die vorliegenden Ansprüche die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit und erfinderische Tätigkeit.

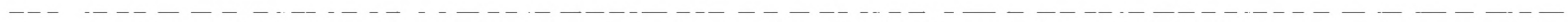


## Patentansprüche

1. Polyetheralkohole, herstellbar durch ringöffnende Polymeri-  
5 sation von Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit  
mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül an H-funktionelle  
Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß an die Start-  
substanz Ethylenoxid oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und  
mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoff-  
10 atomen im Molekül mit einem Gehalt an Ethylenoxid von min-  
destens 98 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, jeweils in einer  
Menge von maximal 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des  
Polyetheralkohols, angelagert wird und danach mindestens ein  
Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül  
15 oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und mindestens einem  
Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül  
mit einem Gehalt von maximal 20 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen  
auf das Gemisch, angelagert wird, und als Katalysator min-  
destens eine Multimetallcyanidverbindung eingesetzt wird.
- 20 2. Polyetheralkohole nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß als Alkylenoxide mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im  
Molekül Propylenoxid, Butylenoxid, iso-Butylenoxid oder be-  
liebige Gemische aus mindestens zwei der genannten Alkylen-  
25 oxide eingesetzt werden.
3. Polyetheralkohole nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül  
Propylenoxid, eingesetzt wird.
- 30 4. Polyetheralkohole nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß am Kettenende Ethylenoxid angelagert wird.
5. Polyetheralkohole nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,  
35 daß am Kettenende maximal 15 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen  
auf das Gewicht des Polyetheralkohols, angelagert werden.

40

45



## 15

6. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch ring-  
öffnende Polymerisation von Ethylenoxid und mindestens einem  
Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül  
an H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet,  
daß an die Startsubstanz Ethylenoxid oder ein Gemisch aus  
Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens  
3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem Gehalt an Ethylen-  
oxid von mindestens 98 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, je-  
weils in einer Menge von maximal 40 Gew.-%, bezogen auf das  
Gewicht des Polyetheralkohols angelagert wird und danach min-  
destens ein Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im  
Molekül oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und mindestens einem  
Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit  
einem Gehalt von maximal 20 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen auf  
das Gemisch, angelagert wird, und als Katalysator mindestens  
eine Multimetallcyanidverbindung eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als  
Katalysator für die Anlagerung des Ethylenoxids oder des  
Gemisches aus Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid  
mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem  
Gehalt an Ethylenoxid von mindestens 98 Gew.-%, bezogen auf  
das Gemisch, an die Startsubstanz mindestens eine basische  
Verbindung und als Katalysator für die Anlagerung des min-  
destens einem Alkylenoxids mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen  
im Molekül oder des Gemisches aus Ethylenoxid und mindestens  
einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im  
Molekül mit einem Gehalt von maximal 20 Gew.-% Ethylenoxid,  
bezogen auf das Gemisch, mindestens eine Multimetallcyanid-  
verbindung eingesetzt wird.
8. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen nach  
Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator  
für die Anlagerung des Ethylenoxids oder des Gemisches aus  
Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens  
3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem Gehalt an Ethylen-  
oxid von mindestens 98 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an  
die Startsubstanz mindestens eine basische Verbindung und als  
Katalysator für die Anlagerung des mindestens einem Alkylen-  
oxids mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül oder des  
Gemisches aus Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid  
mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem  
Gehalt von maximal 20 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen auf das  
Gemisch, mindestens eine Multimetallcyanidverbindung, und  
als Katalysator zur Anlagerung des Ethylenoxids am Ketten-  
ende mindestens eine basische Verbindung eingesetzt wird.



y



## 16

9. Polyurethane, herstellbar durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen Polyetheralkohole nach einem der Ansprüche 1 bis 5 eingesetzt werden.

10

15

20

25

30

35

40

45





# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050735	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08640	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 05/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 17/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G65/26		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  24/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  11.01.2002
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Bevollmächtigter Bediensteter  O'Sullivan, T Tel. Nr. +31 70 340 2795 



11

**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-13                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-9                      eingegangen am                      12/10/2001    mit Schreiben vom    11/10/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,                      Seiten:
- ☐ Ansprüche,                      Nr.:
- ☐ Zeichnungen,                      Blatt:



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08640

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
siehe Beiblatt



**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

D1: WO-A-81/14726

D2: EP-A-0217116

D3: US-A-4487854

D4: US-A-5563221

Die Dokumente D1-D4 werden als nächstliegender Stand der Technik gegenüber dem Gegenstand der vorliegenden Ansprüche angesehen. Es gibt keine Basis für die Verwendung von DMC-Katalysatoren in D1-D4. Da erfüllen die vorliegenden Ansprüche die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit und erfinderische Tätigkeit.





## Patentansprüche

1. Polyetheralkohole, herstellbar durch ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül an H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß an die Startsubstanzen Ethylenoxid oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem Gehalt an Ethylenoxid von mindestens 98 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, jeweils in einer Menge von maximal 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, angelagert wird und danach mindestens ein Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem Gehalt von maximal 20 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen auf das Gemisch, angelagert wird, und als Katalysator mindestens eine Multimetallcyanidverbindung eingesetzt wird.
2. Polyetheralkohole nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylenoxide mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül Propylenoxid, Butylenoxid, iso-Butylenoxid oder beliebige Gemische aus mindestens zwei der genannten Alkylenoxide eingesetzt werden.
3. Polyetheralkohole nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül Propylenoxid, eingesetzt wird.
4. Polyetheralkohole nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß am Kettenende Ethylenoxid angelagert wird.
5. Polyetheralkohole nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß am Kettenende maximal 15 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, angelagert werden.



6. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch ring-  
öffnende Polymerisation von Ethylenoxid und mindestens einem  
Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül  
an H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet,  
daß an die Startsubstanz Ethylenoxid oder ein Gemisch aus  
Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens  
3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem Gehalt an Ethylen-  
oxid von mindestens 98 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, je-  
weils in einer Menge von maximal 40 Gew.-%, bezogen auf das  
Gewicht des Polyetheralkohols angelagert wird und danach min-  
destens ein Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im  
Molekül oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und mindestens einem  
Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit  
einem Gehalt von maximal 20 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen auf  
das Gemisch, angelagert wird, und als Katalysator mindestens  
eine Multimetallcyanidverbindung eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als  
Katalysator für die Anlagerung des Ethylenoxids oder des  
Gemisches aus Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid  
mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem  
Gehalt an Ethylenoxid von mindestens 98 Gew.-%, bezogen auf  
das Gemisch, an die Startsubstanz mindestens eine basische  
Verbindung und als Katalysator für die Anlagerung des min-  
destens einem Alkylenoxids mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen  
im Molekül oder des Gemisches aus Ethylenoxid und mindestens  
einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im  
Molekül mit einem Gehalt von maximal 20 Gew.-% Ethylenoxid,  
bezogen auf das Gemisch, mindestens eine Multimetallcyanid-  
verbindung eingesetzt wird.
8. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen nach  
Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator  
für die Anlagerung des Ethylenoxids oder des Gemisches aus  
Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens  
3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem Gehalt an Ethylen-  
oxid von mindestens 98 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an  
die Startsubstanz mindestens eine basische Verbindung und als  
Katalysator für die Anlagerung des mindestens einem Alkylen-  
oxids mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül oder des  
Gemisches aus Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid  
mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem  
Gehalt von maximal 20 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen auf das  
Gemisch, mindestens eine Multimetallcyanidverbindung, und  
als Katalysator zur Anlagerung des Ethylenoxids am Ketten-  
ende mindestens eine basische Verbindung eingesetzt wird.



-----

9. Polyurethane, herstellbar durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen Polyetheralkohole nach einem der Ansprüche 1 bis 5 eingesetzt werden.

10

15

20

25

30

35

40

45



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 30 May 2001 (30.05.01)	
International application No. PCT/EP00/08640	Applicant's or agent's file reference 0050/050735
International filing date (day/month/year) 05 September 2000 (05.09.00)	Priority date (day/month/year) 17 September 1999 (17.09.99)
Applicant GROSCH, Georg, Heinrich et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
24 March 2001 (24.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
\_\_\_\_\_

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Claudio Borton
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38





**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>0050/050735</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/08640</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>05/09/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>17/09/1999</b>
Anmelder  <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C08G65/26 C08G18/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 91 14726 A (DOW CHEMICAL CO) 3. Oktober 1991 (1991-10-03) Beispiele 1-4 Anspruch 1 ---	1-7, 10, 13
X	EP 0 217 116 A (HENKEL KGAA) 8. April 1987 (1987-04-08) Beispiel 1 ---	1-7, 10
X	US 4 487 854 A (HARTMAN ROBERT J) 11. Dezember 1984 (1984-12-11) Tabellen 2,3 ---	1-3, 6, 7, 13
X	US 4 008 189 A (VAN LEUWEN BRUCE G ET AL) 15. Februar 1977 (1977-02-15) Anspruch 1 Spalte 5, Zeile 23 - Zeile 26 --- -/--	1-3, 13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, T



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 563 221 A (PAZOS JOSE F) 8. Oktober 1996 (1996-10-08) Beispiel 1 Spalte 1, Zeile 50 -Spalte 60 ---	1,8-10, 12
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 76, no. 6, 1972 Columbus, Ohio, US; abstract no. 26046p, KUMADA KOIJI ET AL : "Use of specified polyrether polyolsin preparing soft polyurethane foams" Seite 37; XP002157225 Zusammenfassung & JP 07 128793 A (SANYO CHEMICAL IND.) 20. August 1971 (1971-08-20) -----	1-13



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08640

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9114726	A	03-10-1991	US 5122548 A AU 7448991 A IE 910954 A	16-06-1992 21-10-1991 25-09-1991
EP 0217116	A	08-04-1987	DE 3531212 A AT 51636 T BR 8604130 A CA 1252929 A DE 3670090 D ES 2001619 A JP 7053796 B JP 62057419 A MX 3572 A US 4745231 A ZA 8606592 A	05-03-1987 15-04-1990 22-04-1987 18-04-1989 10-05-1990 01-06-1988 07-06-1995 13-03-1987 01-12-1993 17-05-1988 29-04-1987
US 4487854	A	11-12-1984	AU 3716184 A CA 1224497 A EP 0149795 A JP 60156725 A	04-07-1985 21-07-1987 31-07-1985 16-08-1985
US 4008189	A	15-02-1977	NONE	
US 5563221	A	08-10-1996	AU 694874 B AU 5605796 A BR 9602829 A CA 2177871 A CN 1150582 A EP 0750001 A HU 9601691 A, B JP 9003186 A ZA 9605263 A	30-07-1998 09-01-1997 06-10-1998 22-12-1996 28-05-1997 27-12-1996 28-04-1997 07-01-1997 09-01-1997
JP 7128793	A	19-05-1995	NONE	





XP-002157225

Page: 37

**26046p** Use of specified polyether polyols in preparing soft polyurethane foams. Kumada, Koji; Nagata, Kozaburo; Mazume, Ryoza (Sanyo Chemical Industries Ltd.) Japan. 71 28,793 (Cl. C 08g), 20 Aug 1971. Appl. 10 Jun 1967; 6 pp. Polyether triols, e.g. glycerol-ethylene oxide-propylene oxide copolymer (I) [9008-81-5], are used for prepg. polyurethane foams. Thus, I, mol. wt. 3000, was prepd. by treating glycerol with ethylene oxide (II) in the presence of alkali catalyst and reacting the product, mol. wt. 600, with a mixt. of II and propylene oxide. A mixt. of I, triethylenediamine, H<sub>2</sub>O, Sn octoate, silicone foaming agent, CCl<sub>3</sub>F, and tolylene diisocyanate was molded to a foam having d. 15.6 kg/m<sup>3</sup>, tensile strength 1.03 kg/cm<sup>3</sup>, elongation 468%, and permanent set 3.42%. T. Kuriyama



100

-----

101088223

Translation

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

7

Applicant's or agent's file reference 0050/050735	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/08640	International filing date (day/month/year) 05 September 2000 (05.09.00)	Priority date (day/month/year) 17 September 1999 (17.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 65/26,		<b>RECEIVED</b> JUL 8 2002 <b>TC 1700</b>
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 24 March 2001 (24.03.01)	Date of completion of this report 11 January 2002 (11.01.2002)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/08640

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☒ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-13, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1-9, filed with the letter of 11 October 2001 (11.10.2001),  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages \_\_\_\_\_

☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/08640

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

D1: WO-A-81/14726  
D2: EP-A-0 217 116  
D3: US-A-4 487 854  
D4: US-A-5 563 221

Documents D1 to D4 are considered to be the prior art closest to the subject matter of the claims in the present application. The said documents provide no basis for the use of DMC catalysts. The claims in the present application therefore meet the PCT requirements in respect of novelty and inventive step.

